

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-358541

(43)Date of publication of application : 11.12.1992

(51)Int.Cl.

B01J 29/06

B01D 39/14

B01D 53/36

B01J 35/04

(21)Application number : 03-021121

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 14.02.1991

(72)Inventor : YAMASHITA KOICHI  
KONDO SHIRO  
ADACHI MARIKO

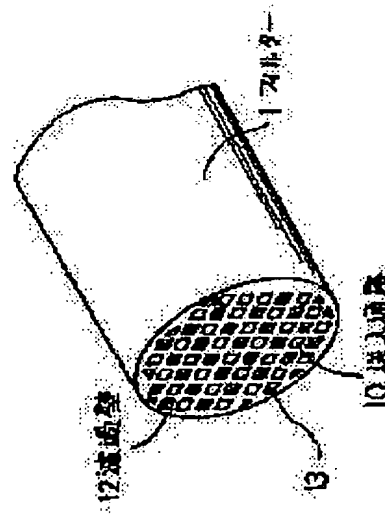
## (54) CATALYST AND FILTER FOR REMOVING COMBUSTIBLE FINE PARTICLE AND NITROGEN OXIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To simultaneously purify combustible fine particles and nitrogen oxide and to enhance heat stability and durability.

CONSTITUTION: In a filter for removing combustible fine particles and nitrogen oxide, a large number of passages divided from the inflow part of exhaust gas to the outflow part thereof by filter walls 12 are provided.

These passages consist of introducing passages closed on the outflow side thereof and discharge passages closed on the inflow side thereof and the introducing passages 10 have at least one discharge passage and the filter wall 12 in common and the filter walls 12 have pores catching combustible fine particles in exhaust gas when the exhaust gas passes from the introducing passages to the discharge passages and a catalytic component consisting of cobalt and zeolite is supported on the filter walls.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-358541

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/06		A 6750-4G		
B 0 1 D 39/14		B 9263-4D		
53/36	1 0 2	D 9042-4D		
B 0 1 J 35/04	3 0 1	E 8516-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-21121

(22) 出願日 平成3年(1991)2月14日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 山下 公一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

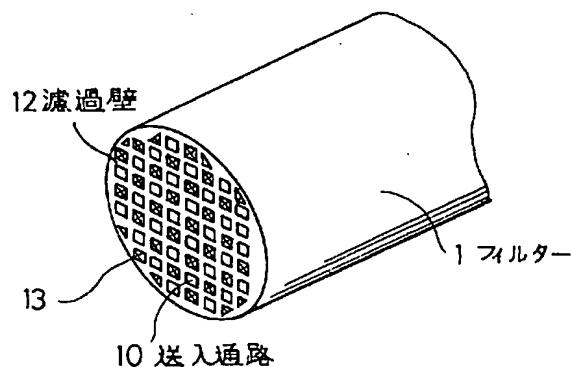
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可燃性微粒子と窒素酸化物を除去する触媒及びフィルター

(57) 【要約】

〔目的〕 可燃性微粒子と窒素酸化物を同時に浄化するとともに、熱安定性を高めて耐久性を向上させる。

〔構成〕 排気ガスの流入側から流出側に向かって濾過壁により区切られた多数の通路を有するとともに、通路はその流出側を閉塞した送入通路とその流入側を閉塞した排出通路とからなり、送入通路は少なくとも1つの排出通路と濾過壁を共有し、かつ濾過壁は送入通路から排出通路に排気ガスが通過するとき排気ガス中の可燃性微粒子を捕捉する通孔を有してなり、濾過壁にはコバルトとゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子と窒素酸化物を除去するためのフィルター。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去する触媒であって、担体に対してコバルトとゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子と窒素酸化物を除去する触媒。

【請求項2】 排気ガスの流入側から流出側に向かって濾過壁により区切られた多数の通路を有するとともに、該通路はその流出側を閉塞した送入通路とその流入側を閉塞した排出通路とからなり、前記送入通路は少なくとも1つの前記排出通路と前記濾過壁を共有し、かつ前記濾過壁は前記送入通路から前記排出通路に排気ガスが通過するとき排気ガス中の可燃性微粒子を捕捉する通路を有してなり、また前記濾過壁にはコバルトとゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子と窒素酸化物を除去するためのフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は内燃機関、特に自動車の排気ガス中に含まれるカーボン等の可燃性微粒子、並びに窒素酸化物を同時に除去するための、触媒及びその触媒を用いたフィルターに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるカーボン等の可燃性微粒子を除去するために、排気系にフィルターを用いることは公知である。しかし長時間使用すると、可燃性微粒子の増積により目詰まりが生じ、圧力損失を生じる。そこで特開昭58-74121号公報等には、フィルターを加熱して可燃性微粒子を焼却除去できるフィルターが開示されている。

【0003】 一方、排気ガス中には可燃性微粒子の他に窒素酸化物も含有され、この窒素酸化物を除去するための提案もなされている。例えば特公昭62-41054号公報には、可燃性微粒子除去用のフィルターと、窒素酸化物除去用の触媒コンパタとを用いることが提案されている。しかしこの手段によるとフィルターと触媒コンパタの2つの装置を必要とし、コンパクト化、軽量化を進めている自動車技術にとっては好ましいことではない。

【0004】 そこで本願出願人らは特開平1-151706号公報に、触媒担体に対して銅とゼオライトとからなる触媒成分を担持した触媒及びフィルターを提案している。この触媒によれば、可燃性微粒子は排気ガスの熱と排気ガス中の酸素とによる自然発火により燃焼除去することができる。また窒素酸化物は排気ガス中の炭化水素との反応により窒素、二酸化炭素、水などの無害な成分に分解される。したがって可燃性微粒子と窒素酸化物とを同時に除去することができ、極めて有用である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本願発明者らは、上記した銅とゼオライトとを触媒成分としてもつ触媒をさら

2

に改良すべく種々の実験を行ったところ、例えば800℃で5時間加熱保持する耐久試験を行うと、窒素酸化物の浄化率が極端に低下することが明らかとなった。この不具合は銅の熱安定性が不十分で凝集し易いことに起因し、銅の凝集により窒素酸化物の浄化率が低下すること、及びフィルターの圧力損失が徐々に増加することが明らかとなった。

【0006】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、可燃性微粒子と窒素酸化物とを同時に除去し、かつ熱安定性に優れた触媒及びフィルターとすることを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本願の第1発明は、可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去する触媒であって、担体に対してコバルトとゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子と窒素酸化物を除去するための触媒にある。触媒成分はコバルトとゼオライトとから構成される。コバルトは金属コバルトまたは酸化コバルトの状態いずれでもよい。またゼオライトは周知のように一般式  $xM_2/n \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$  で表される結晶性アルミノケイ酸で、M (n価の金属)、x、yの違いによって、結晶構造中の細孔径が異なり、多くの種類のものが市販されている。また  $Si^{4+}$  の一部を  $Al^{3+}$  で置換しているため正電荷が不足し、その不足を補うため  $Na^+$ 、 $K^+$  などの陽イオンを結晶内に保持する性質があるため、高い陽イオン交換能をもっている。このゼオライトとしては、 $NO_x$  分子径よりも僅かに大きい約5~10Åの細孔径を有するものが好ましい。

【0008】 この触媒成分は、ゼオライトと酸化コバルトとを混合すること、あるいはゼオライトにコバルトをイオン交換担持すること等により調整する。例えばイオン交換担持は、実施例にも示すように酢酸コバルト、硝酸コバルト等の水溶液中にゼオライトを浸漬、乾燥することなどにより行う。これにより、ゼオライト中の  $Na^+$  等のイオンがコバルトイオンとイオン交換する。また、このときのイオン交換率は、50~200%とすることが好ましい。50%未満では本発明の効果が得られ難いからである。なお、コバルトのイオン交換率とは、2価のコバルトイオンがゼオライト中の  $Na^+$  などのイオンと交換した割合をいう。

【0009】 この触媒成分は担体に担持されている。ここで担体としては、コーディエライト、アルミナ、シリカ・アルミナ、スポジューメン等の多孔質焼結体等がある。また担体の形状としては、粒状、ハニカム状あるいはフォーム状など任意に選択できる。特に後述するフィルターと同様の形状の、ハニカム状一体型担体とすることが望ましい。さらに上記担体に活性アルミナなどの担持層を形成することもできる。

【0010】 担体に触媒成分を担持させるには、コバル

3

トが担持されたゼオライトを担体にコートする方法、あるいは先ずゼオライトを担体にコートし次いでコバルトをイオン交換担持する方法などがある。なお、触媒成分の担持量は、担体11に対して1~100gとすることが好ましい。1g未満では本発明の効果を得難く、100g以上担持しても効果が飽和する。

【0011】次に、本願の第2発明は、排気ガスの流入側から流出側に向かって濾過壁により区切られた多数の通路を有するとともに、通路はその流出側を閉塞した送  
10 入通路とその流入側を閉塞した排出通路とからなり、送入通路は少なくとも1つの排出通路と濾過壁を共有し、かつ濾過壁は送入通路から排出通路に排気ガスが通過するとき排気ガス中の可燃性微粒子を捕捉する通孔を有してなり、また濾過壁にはコバルトとゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子と窒素酸化物を除去するためのフィルターにある。

【0012】このフィルターは、その軸方向に沿った多数の通路をもつ筒状体であり、送入通路に入った排気ガスは必ず濾過壁の通孔を通過して排出通路に出る構造となっている。この通孔は5~50 $\mu$ mとすることが望ましい。5 $\mu$ m未満では可燃性微粒子による目詰まりが大きく、50 $\mu$ mを越えると可燃性微粒子を捕捉し難く、また窒素酸化物の浄化性能も低下する。

【0013】このフィルターの濾過壁には、コバルトとゼオライトからなる第1発明の触媒成分が担持されている。フィルターの材質は第1発明で述べた担体の材質と同様とすることができる。また、触媒成分の担持方法や担持量も第1発明と同様に構成することができる。

【0014】

【発明の作用及び効果】第1発明においては、触媒成分としてコバルトとゼオライトとを用いているので、排気ガス中の可燃性微粒子を低温において燃焼除去できるとともに、この触媒成分により排気ガス中の窒素酸化物を高効率で除去することができる。可燃性微粒子の除去は、排気ガスの熱と排気ガス中の酸素とによる自然発火により、燃焼することにより行う。この燃焼は400℃程度の低温でも生じるが、これはコバルトとゼオライトとを触媒成分としているためである。

【0015】また窒素酸化物の除去は、主として排気ガス中の炭化水素と窒素酸化物とを反応させて、窒素ガス、二酸化炭素、水等の成分に分解することにより行われる。したがって第1発明の触媒によれば、排気ガス中の可燃性微粒子と窒素酸化物を同時に除去することができる。またその除去は400℃程度という低温においても可能である。そしてこの触媒成分は熱安定性に優れているので、使用中に触媒成分の凝集が生じず、高い浄化性能を長期間維持できるとともに圧力損失の増大を防止できる。

【0016】一方、第2発明のフィルターでは、送入通路に入った排気ガスは濾過壁の通孔を通過して排出通路

4

に出る。このとき可燃性微粒子は濾過壁によって確実に捕捉される。この濾過壁には第1発明の触媒成分が担持されているため、上記した触媒作用により捕捉された可燃性微粒子が燃焼除去される。また排気ガス中の窒素酸化物は、濾過壁を通過する際上記と同様の触媒作用により浄化される。そして第1発明と同様に触媒成分は熱安定性に優れているので、使用中に触媒成分の凝集が生じず、高い浄化性能を長期間維持できるとともに圧力損失の増大を防止できる。

【0017】なお、可燃性微粒子の低温除去が可能となった理由は明確ではないが、触媒成分としてのコバルトとゼオライトとに可燃性微粒子の発火点を下げる作用があるためと考えられる。

【0018】

【実施例】以下、実施例と比較例により本発明を一層具体的に説明する。

(実施例)図1及び図2に本発明の一実施例のフィルターを示す。なお、製造方法を説明することで、本実施例のフィルターの構成の説明に代える。

【0019】軸方向に平行に延びる複数の通路をもつコーディエライト製フィルター担体を用意する。各通路を区画する濾過壁12は、平均孔径30 $\mu$ mの通孔をもつ。またフィルター担体は直径100mm、体積1.3lで、軸に直角方向の断面における断面積1in<sup>2</sup>当たり約100の通路を有する。次に平均粒径20 $\mu$ mのゼオライト粉末100重量部と、シリカゾル80重量部とを水及び硝酸とともにボールミリングし、スラリーを形成した。そしてこのスラリー中に上記フィルター担体を浸漬し、圧縮空気で余分なスラリーを吹き飛ばして濾過壁12表面にスラリーを付着させた。次いで水分を乾燥し、500℃で1時間焼成して濾過壁12表面に厚さ約50 $\mu$ mの多孔質なゼオライト層を形成した。

【0020】次にゼオライト層をもつフィルター担体を、0.02mol/lの酢酸コバルト水溶液に24時間浸漬し、乾燥後500℃で1時間焼成して、ゼオライト層に対してコバルトをイオン交換担持し触媒成分層2を形成した。その際のイオン交換率は95%であった。また、フィルター担体11に対するコバルトの担持量は20g/lであった。

【0021】そしてアルミナ粉末焼結体を用い、フィルター担体の排気ガス流入側に開口する通路の開口を市松模様状に閉塞して壁13を形成する。一方、排気ガス排出側では壁13が設けられなかった通路の開口を同様に閉塞して壁14を形成する。これによりフィルター1が得られる。このフィルター1には、排気ガス流入側に開口し排出側で壁14で閉塞された送入通路10と、排気ガス排出側に開口し流入側で壁13で閉塞された排出通路11とが形成されている。したがって送入通路10から入った排気ガスは、確実に濾過壁12を通過して排出通路11から排出されるように構成されている。

(比較例1) 実施例で用いた、触媒成分を全く担持しないフィルター担体をそのまま比較例1のフィルターとした。

(比較例2) 実施例と同様のフィルター担体を用い、 $0.02\text{mol/l}$ の酢酸銅アンミン水溶液に24時間浸漬し、乾燥後 $500^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成してゼオライト層に対して銅をイオン交換担持した。その際のイオン交換率は89%であった。また、銅の担持量は、フィルター担体11に対して $20\text{g/l}$ であった。続いて実施例と同様に送入通路と排出通路を形成し、比較例2のフィルターとした。

(試験例) 上記それぞれのフィルターを、水蒸気10%を含む空気中で $700^{\circ}\text{C}$ にて50時間(10l/分)処理する耐久処理を行った。次いでそれぞれディーゼルエンジンの排気系に取り付け、可燃性微粒子と窒素酸化物の浄化性能を測定した。可燃性微粒子の浄化性能は、入りガス温度 $300^{\circ}\text{C}$ の低温運転5時間後の圧力損失の増加率で評価した。すなわち可燃性微粒子が燃焼しなければ、フィルタに堆積して目詰まりを起こし圧力損失が大\*

\* 大きくなるので、圧力損失を測定することで可燃性微粒子の浄化性能を間接的に評価できる試験条件は、4気筒の噴射型エンジンを用い、行程室容積 $2200\text{cc}$ 、出力 $40\text{kw}$ 、回転数 $2500\text{rpm}$ 、負荷 $5\text{kgf}\cdot\text{m}$ である。また試験時におけるフィルター内の温度は約 $450^{\circ}\text{C}$ 、空間速度SVは3万/時である。測定結果を表1に示す。

【0022】表1より明らかなように、銅とゼオライトとを触媒成分としてもつ比較例2のフィルターは、触媒成分をもたない比較例1のフィルターに比べて圧損増加率が小さく、可燃性微粒子による通孔の閉塞が防止されている。しかし実施例のフィルターでは、圧損増加率が2.2%と極めて小さく、低温度における可燃性微粒子の浄化性能に格段に優れていることがわかる。また窒素酸化物の浄化率についても実施例のフィルターが格段に優れている。この結果はコバルトとゼオライトとを触媒成分としたことによるものであることが明らかである。

【0023】

【表1】

	圧損増加率 (%)	窒素酸化物浄化率 (%)
実施例	2.2	40
比較例1	9.0	3
比較例2	7.5	15

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例のフィルターの要部斜視図である。

【図2】 実施例のフィルターの要部断面図である。

【符号の説明】

1: フィルター

2: 触媒成分層

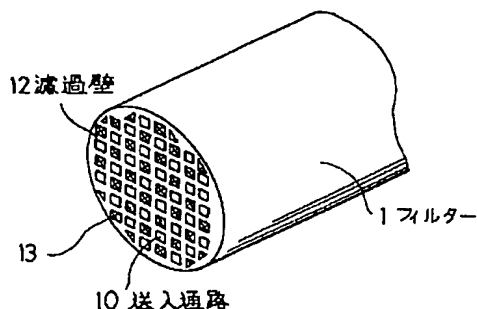
10: 送入通路

11: 排出通路

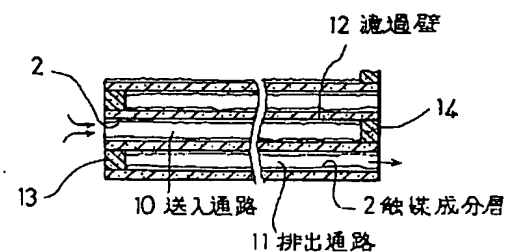
12: 濾過壁

13、14: 壁

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 四郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 安達 真理子

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内